

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-317404

(43)Date of publication of application : 09.11.1992

(51)Int.Cl.

C01B 25/32

(21)Application number : 03-108680

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.04.1991

(72)Inventor : Tabei Seikichi

Handa Eiichi

Maejima Kuniaki

Miyoshi Eiichi

(54) APATITE POWDER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain apatite particles excellent in dispersibility and free flow property by treating the surface of apatite particles with a higher fatty acid and the like.

CONSTITUTION: A water-base slurry of apatite powder (including ion-exchanged powder with one or more kinds of metal ions such as Ag, Cu, Zn, etc.,) is mixed with a higher fatty acid and/or its water-soluble salt in the amt. ≥ 0.1 time as a specified stoichiometric amt. to coat the particles. Then the mixture is subjected to solid-liquid separation and dried to obtain apatite particles excellent in dispersibility and free flow property which can be used as a resin additive, pigment for coating material, etc. Especially, since the modified apatite powder has antibiotic effect, pollution preventive effect, corrosion preventive effect, etc., according to the physical properties of metal ions deposited thereon, the powder is useful as a functional pigment. As for the higher fatty acid used, a satd. or unsatd. fatty acid with ≥ 12 carbon number can be used, for example, lauric acid, myristic acid, oleic acid, etc., or derivs. thereof, metal salts such as Ca, Mg, Zn, etc., ammonium salt or amides.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-317404

(43)公開日 平成4年(1992)11月9日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 1 B 25/32

識別記号

庁内整理番号

W 7305-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-108680

(22)出願日 平成3年(1991)4月11日

(71)出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目15番1号

(72)発明者 田部井 清吉

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化

学工業株式会社研究開発本部内

(72)発明者 半田 栄一

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化

学工業株式会社研究開発本部内

(72)発明者 前島 邦明

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化

学工業株式会社研究開発本部内

(74)代理人 弁理士 高畑 正也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アバタイト粉末およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】 アバタイト粉末(金属イオンの1種または2種以上とイオン交換して担持したものを含む)を、該粒子を被覆する所要理論量の少なくとも0.1倍量の高級脂肪酸等で表面処理してなるアバタイト粉末。製造方法は、アバタイト水性スラリーと高級脂肪酸または／およびその水溶性塩とを混合し、ついで固液分離後乾燥することを特徴とする。

【効果】 分散性とフリーフロー性に優れたアバタイト粉末が得られる。したがって、各種の樹脂添加剤や塗料用顔料などの用途に期待でき、また変性アバタイト粉末は抗菌性、防汚性、紡食性が要求される機能的顔料に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アパタイト粒子を高級脂肪酸等で表面処理してなるアパタイト粉末。

【請求項2】 高級脂肪酸等が、アパタイト粒子を被覆する所要理論量の少なくとも0.1 倍量である請求項1記載のアパタイト粉末。

【請求項3】 アパタイト粉末がAg、Cu、Zn、Ni、Co、Pb、Mn、Sn、Se、Ce、Zrから選ばれた金属イオンの1種または2種以上とカチオン交換により担持したものである請求項1または2記載のアパタイト粉末。

【請求項4】 アパタイト粉末が、平均粒子径(D50) 0.1 ~ 5 μm で、かつD50の1/2 乃至 3/2の大きさのものが少なくとも60%以上である請求項1、2または3記載のアパタイト粉末。

【請求項5】 アパタイト水性スラリーと高級脂肪酸または／およびその水溶性塩とを混合し、次いで固液分離後乾燥することを特徴とするアパタイト粉末の製造方法。

【請求項6】 アパタイト水性スラリーと高級脂肪酸または／およびその水溶性塩とを混合したのち、周期律表第II族金属塩水溶液を添加反応させ、次いで固液分離後乾燥することを特徴とするアパタイト粉末の製造方法。

【請求項7】 アパタイト水性スラリーと高級脂肪酸または／およびその水溶性塩とを混合したのち、該スラリーを噴霧乾燥することを特徴とするアパタイト粉末の製造方法。

【請求項8】 アパタイト水性スラリーと高級脂肪酸または／およびその水溶性塩との混合を強力剪断力下でおこなう請求項5、6または7記載のアパタイト粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、分散性およびフリーフロー性のすぐれたアパタイト粉末およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】三塩基性リン酸カルシウムは一般にヒドロキシアパタイトと称され、懸濁重合用安定剤をはじめ多様な工業的用途に有用されている。近時、人工骨や生体高分子化合物の分離用カラム充填剤としての開発が盛んであるが、特に最近では、ヒドロキシアパタイトのカチオン交換作用により銀を担持したヒドロキシアパタイトが無機抗菌剤として注目されている。

【0003】一般にヒドロキシアパタイトは、その一次粒子がサブミクロンという極めて微細であるにも拘らず、粉末状の見かけの粒子はしばしば10μm を越える大きなもので微細化することができない。このような粒子の凝集は微粉末粒子の一般的現象ではあるが、ヒドロキシアパタイトは、特にその現象が強い。この理由は、ヒ

ドロキシアパタイトは比表面積が大きく表面活性が強いため、乾燥の際に凝集、凝結が生じ易いことに加えて、特に乾燥後の粉碎時に粉碎粒子が静電気を帯びて再凝集することにあると考えられている。

【0004】上記のようにヒドロキシアパタイト粉末は工業的に微粉末とすることが非常に困難であることから、その優れた物性を十分に生かしきれておらず、粉末での有効利用は凝集体でも差支えない極く一部の用途に限られてきた。このため、ヒドロキシアパタイトは、しばしばスラリー状態で用いられ、粉体であっても水性媒体で超音波分散処理して用いることがある（特公昭47-38631 号公報）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のようなヒドロキシアパタイト粉末の欠点に鑑み、これを解決すべく鋭意研究した結果開発に至ったもので、分散性およびフリーフロー性の優れたアパタイト粉末およびその製造方法の提供を目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明によるアパタイト粉末は、アパタイト粒子を高級脂肪酸等で表面処理してなることを構成上の特徴としている。

【0007】更に本発明に係るアパタイト粉末の製造方法は、アパタイト水性スラリーと高級脂肪酸または／およびその水溶性塩とを混合し、次いで固液分離後乾燥することを構成上の特徴とするものである。

【0008】以下、本発明について詳述する。通常、アパタイトと称する場合、代表的には、一般式Ca(0.5m + 1.5n)(OH)m · (PO₄)_n で表わされる特徴的な結晶構造をもつものであって、特にm=2、n=6の3Ca₃(PO₄)₂ · Ca(OH)₂ で表わされる三塩基性リン酸カルシウムのヒドロキシアパタイトであるが、本発明におけるアパタイトとは、一般式Me(0.5m + 1.5n)(X)_m · (PO₄)_n [式中、MeはCa、MgまたはBa、XはOH、ClまたはF、m、nは係数] で表わされ、且つモル比Me/P が1.4~1.8の組成を有する難溶性の塩基性リン酸塩および他のイオンとの交換体もしくは他のイオンを担持した変成物を含めたものという。

【0009】すなわち、前記の一般式で示されるヒドロキシアパタイトは、表面活性であるため他のカチオンまたはアニオンを吸着および反応担持し易いうえ、その結晶構造中のCa⁺⁺およびOH⁻ が共にイオン交換能を有する代表的な無機イオン交換体の一つである。本発明では、このようなイオンの交換体または担持による変性物を含めることができる。

【0010】本発明で特に好ましいアパタイトは、カルシウムのヒドロキシアパタイトおよびその変成物であり、変成物においてカチオン交換体としては例えば、A

g^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Se^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Sn^{2+} または Zr^{4+} などの交換体、またアニオン交換体としては例えば Cl^- 、 F^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 等の交換体が挙げられる。

【0011】なお、ヒドロキシアパタイトの製法は、多様であるけれども本発明に係るアパタイトにおいて、その製造履歴および粒子特性は特に限定されない。例えば、ヒドロキシアパタイトの一次粒子の形状は、粒状小判状または針状など製法によって種々の形態があり、またその平均粒径もサブミクロンから数ミクロンまでであるがいずれのものであっても差支えない。

【0012】本発明に係るアパタイト粉末は、上記アパタイトに高級脂肪酸等で表面処理されたものであり、分散性およびフリーフロー性の改善された粉体特性を有している。ここに高級脂肪酸というのは、炭素数12以上の飽和または不飽和の脂肪酸もしくはその誘導体であり、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラギジン酸、ベヘニン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレイン酸、オレイン酸、イワシ酸、リシノール酸などの高級脂肪酸、その誘導体としてはCa、Mg、Ba、Zn、PbまたはAlなどで代表される金属塩、アンモニウム塩またはアミド類が挙げられ、それらは1種または2種以上配合される。

【0013】高級脂肪酸等の配合量は、アパタイトの物性、高級脂肪酸の種類およびアパタイト粉末の使用目的によって異なるが、少なくともアパタイト粒子表面に高級脂肪酸等の単分子膜の形成に必要な理論量の0.1倍量以上、好ましくは0.8～2倍量の範囲に設定することが望ましい。前記理論量の0.1倍未満ではアパタイト粉末の表面改質が不充分となり、2倍量以上になると効果が飽和し経済的にみても実用的でなくなる。

【0014】なお、本発明における高級脂肪酸等のアパタイト粉末1g当りの所要理論量(M)は次式で求められた値に依拠とするものとする。

$$M = A/m \quad \text{但し、} m = R \times S/n$$

上記式中、Aはアパタイト粉末の比表面積(m^2/g)、mは高級脂肪酸等1g分子の被覆面積(m^2/g)、Sは高級脂肪酸等の1分子の被覆面積(オングストロームの二乗)、nは高級脂肪酸等の分子量、Rはアボガドロ数を表す。

【0015】本発明に係る表面処理アパタイト粉末は、未処理アパタイト粉末と高級脂肪酸等との湿式混合で得ることができる。いわゆる乾式混合による表面処理では、アパタイト粉末の分散性は不充分となる。すなわち、本発明のアパタイト粉末は、アパタイト水性スラリーと高級脂肪酸または／およびその水溶性塩とを混合し、次いで固液分離後乾燥する工程によって製造される。

【0016】アパタイト水性スラリーの調製は、アパタイトの製造段階で得られたものを直接利用することが工業的に最も好ましいが、濾過ケーキの再分散、または粉

末をスラリー化したものであってもよい。また、前記したとおりアパタイトはカルシウムヒドロキシアパタイトが代表的であるが、マグネシウムまたはバリウムタイプのものまたはそれらの一部が他の金属カチオンまたはアニオンとイオン交換または吸着により担持して変成されたものであってもよい。このようなアパタイトの選択は、専らアパタイト粉末の用途目的によって設定すべきである。

【0017】アパタイトスラリーの濃度は、特に限定する必要はないが、操作効率上の面から3～50wt%、好ましくは5～30wt%の範囲に設定する。

【0018】アパタイト水性スラリーと高級脂肪酸または／およびその水溶性塩との混合は、通常攪拌、高速攪拌または剪断力を伴う混合など適宜な手段でおこなうことができるが、本発明ではアパタイト粒子が可及的に分散できるようにホモジナイザー、コロイドミルまたは超音波分散装置などによる強力剪断力を伴った分散混合機を用いて混合することが好ましい。なお、混合処理は加温下で0.5～3時間おこなうのが好適で、混合操作の前または後において必要に応じ界面活性剤の如き分散剤、金属石鹸を生成するような可溶性金属塩水溶性等の助剤を適宜使用することができる。固液分離後は、水洗し常法に従い乾燥および粉碎して仕上げる。

【0019】乾燥の方法には限定はないが、噴霧乾燥を施すと後の使用で好ましい場合がある。また、粉碎において必要に応じ、前記高級脂肪酸等を添加して乾式による表面処理をもおこなってもよい。

【0020】

【作用】本発明によれば、アパタイト水性スラリーを可及的に機械的分散を施しながらその分散体に高級脂肪酸等と作用させる際、スラリーに溶解する高級脂肪酸等は、表面活性なアパタイト粒子と反応または吸着して、例えばカルシウムの金属石鹸を生成してその単分子層を容易に形成する。この過程で、粒子間での凝集が抑制され、より効果的な分散状態となる。

【0021】したがって、金属石鹸の生成には特に可溶性金属塩の添加を必要としないが、例えばアルミニウムなど他の金属石鹸を生成させたい場合や表面処理層をより形成させたい場合には、必要に応じて可溶性金属塩を添加すればよい。

【0022】高級脂肪酸等によって表面処理されたアパタイト粒子は、乾燥および粉碎すると未処理粉末と異なって著しい分散性とフリーフロー性が付与される。

【0023】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するために実施例および比較例をもって示すが、これらの例には原料として次のアパタイトスラリーを用いた。

(1) カルシウムヒドロキシアパタイトスラリー

硝石灰スラリーとリン酸とにより生成させたカルシウムヒドロキシアパタイトスラリー(10wt%)〔日本化学工

業(株)製、商品名「スパータイト」)。

(2) 銀変性カルシウムヒドロキシアパタイトスラリー
スパータイト1000重量部に硝酸銀水溶液(5wt%)100重量部を添加して Ag^+ を担持させた後、水洗し上澄みを除き1000重量部としたもの。

(3) 銅変性カルシウムヒドロキシアパタイトスラリー
スパータイト1000重量部に硝酸銅水溶液(10wt%)100重量部を添加して Cu^{++} を担持させた後、水洗、沈降濃縮し上澄みを除き1000重量部としたもの。

(4) 亜鉛変性カルシウムヒドロキシアパタイトスラリー
スパータイト1000重量部に硝酸亜鉛水溶液(10wt%)100重量部を添加して Zn^{++} を担持させた後、水洗、沈降濃縮し、上澄みを除き1000重量部としたもの。

【0024】実施例1～5

上記4種の変性乃至未変性カルシウムヒドロキシアパタイトスラリー1000重量部にそれぞれ少量の分散剤を添加し、コロイドミル(国産精工(株)製)に通して分散処理したのち、表1に示す量のオレイン酸ナトリウム水溶液(11.5wt%)を常温で添加して2時間攪拌を続けた。次いで、スラリーを固液分離したところ母液にはオレイン酸は殆ど溶出しておらず、水洗および濾過を繰り返してから100℃で濾過ケーキを乾燥、粉碎してオレイン酸塩による表面処理アパタイト粉末を製造した。得られた各アパタイト粉末は、はいずれも未処理アパタイト粉末に*

表1

例	比表面積 (m^2/g)	添加量(理論値比) (g)	原料アパタイトスラリー (種類)
実施例1	50	110 (1)	ヒドロキシアパタイト
" 2	50	220 (2)	ヒドロキシアパタイト
" 3	52	97 (0.85)	Ag変性ヒドロキシアパタイト
" 4	45	109 (1.1)	Cu変性ヒドロキシアパタイト
" 5	48	100 (0.95)	Zn変性ヒドロキシアパタイト
" 6	50	127 (1)	ヒドロキシアパタイト
" 7	52	132 (1)	Ag変性ヒドロキシアパタイト
比較例1	50	10 (0.09)	ヒドロキシアパタイト
" 2	50	0 (0)	ヒドロキシアパタイト

【0030】なお、各例においてオレイン酸ナトリウムの被覆理論値は、 $m = R \times S / n = (6.02 \times 10^{23} \times 20 \times 10^{-16} \times 10^4) / (304.4) = 396 m^2$ (但し、 $S = 20$ (オングストロームの二乗))、ステアリン酸ナトリウムの被

*比べ著しく分散性およびフリーフロー性に富むものであった。

【0025】次に、各アパタイト粉末をレーザー散乱型粒度分布測定機(大塚電子製、LPA-3000)を用いて粒度分布の状況を測定し、その結果を表2に示した。

【0026】実施例6

実施例1のオレイン酸ナトリウムに代えて表1に示す量のステアリン酸ナトリウム10wt%水溶液を使用し、その他の条件は全て実施例1と同一にしてアパタイト粉末を製造した。得られた粉末につき、実施例1と同様にして粒度分布の状況を測定した結果を表2に併載した。

【0027】実施例7

実施例2のオレイン酸ナトリウムに代えて表1に示す量のステアリン酸ナトリウム10wt%水溶液を使用し、その他の条件は全て実施例2と同一にしてアパタイト粉末を製造した。得られた粉末につき、実施例2と同様にして粒度分布の状況を測定した結果を表2に併載した。

【0028】比較例1～2

実施例1においてオレイン酸ナトリウムを表1に示す量に変え、他の条件は全て実施例1と同一にしてアパタイト粉末を製造した。得られた粉末につき、実施例1と同様にして粒度分布の状況を測定した結果を表2に併載した。

【0029】

覆理論値は、 $m = R \times S / n = (6.02 \times 10^{23} \times 20 \times 10^{-16} \times 10^4) / (306.47) = 393 m^2/g$ であった。

【0031】

表2

例	粒度分布の 中心径 (μ)	分布巾(最小径~最大径) (μ)	分布の形状
実施例1	0.2	0.1~1.5	1つの山
" 2	0.2	0.1~1.5	1つの山
" 3	0.75	0.4~3.0	1つの山
" 4	0.5	0.3~2.7	1つの山
" 5	0.5	0.3~2.0	1つの山
" 6	0.5	0.2~1.5	1つの山
" 7	0.5	0.15 ~1.0	1つの山
比較例1	(0.7, 2.8)	1~20	2つの山
" 2	(0.5, 3.4)	1~30	2つの山
ブランク	0.3	0.1~0.5	1つの山

表注：ブランクは乾燥前のヒドキシアバタイトスラリー
(未処理品)

【0032】表2の結果から、実施例によるアバタイト
粉末はいずれも粒度分布の中心径が小さく、かつ1つの
山を示し、そのうえ分布巾が狭い均一の微粒子状態を示
しており、分散性およびフリーフロー性に優れていること
が認められる。

【0033】実施例8

実施例2のオレイン酸ナトリウム水溶液を添加したカル
シウムヒドロキシアバタイトスラリーを入口温度 300℃
の条件で熱風装置を用いて噴霧乾燥したところ、出口温
度は 105℃で、微細球状のアバタイト粉末を得た。この

微粉末は著しいフリーフロー性を有しているものであつ
た。

【0034】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によればアバタイ
ト粒子を高級脂肪酸等で表面処理することによって極め
て分散性およびフリーフロー性に富むアバタイト粒子を
提供することができる。したがって、従来実用できなかつ
た各種の樹脂添加剤や塗料用顔料などの用途が期待で
き、特に変性アバタイト粉末は、担持する金属イオンの
物性に応じ抗菌性、防汚性、防食性などを発揮するので
機能性顔料として有用となる。

フロントページの続き

(72)発明者 三好 栄治

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化
学工業株式会社研究開発本部内